

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Oktober 2003 (09.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/082851 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 321/00**, C11B 9/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01562

(22) Internationales Anmeldeatum: 17. Februar 2003 (17.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 13 899.0 28. März 2002 (28.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MARKERT, Thomas** [DE/DE]; Lottenstr. 55, 40789 Monheim (DE). **WESTFECHTEL, Alfred** [DE/DE]; Menzelweg 74, 40724 Hilden (DE). **PORRMANN, Volker** [DE/DE]; Richrather Strasse 98, 40723 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): IL, JP, SG, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

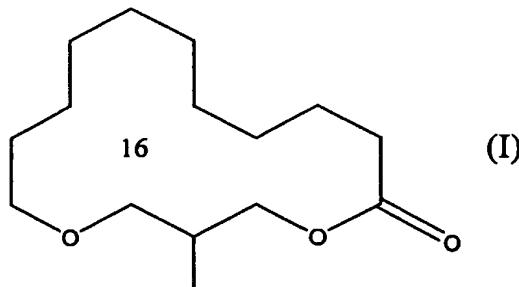
Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ETHER LACTONE

(54) Bezeichnung: ETHERLACTON

WO 03/082851 A1



(57) Abstract: The invention relates to the ether lactone of formula (I) which is characterized by interesting and original odor characteristics, which diffuses extremely well and is suitable for use as a fragrance, for example in cosmetic preparations, technical products or in alcoholic perfumery.

(57) Zusammenfassung: Das Etherlacton (I) zeichnet sich durch eine interessante und originelle Duftcharakteristik mit grosser Ausstrahlung aus und eignet sich zur Verwendung als Riechstoff, zum Beispiel in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

"Etherlacton"**Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Etherlacton spezieller Struktur sowie dessen Verwendung als Riechstoff.

Stand der Technik

Viele natürliche Riechstoffe stehen, gemessen am Bedarf, in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Beispielsweise sind zur Gewinnung von 1 kg Rosenöl 5000 kg Rosenblüten notwendig. Die Folgen sind eine sehr stark limitierte Weltjahresproduktion sowie ein hoher Preis. Es ist daher klar, dass die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat. Einerseits kann dadurch die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe ergänzt werden, andererseits ist es dadurch möglich, die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen zu können. Darüber hinaus wird es auf diese Weise möglich, den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

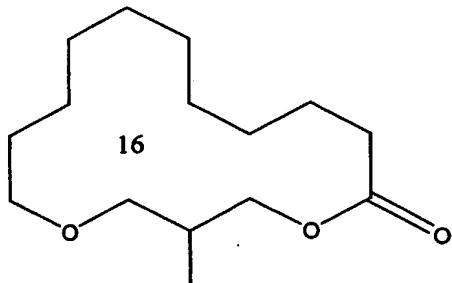
Im Übrigen besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibend hoher Qualität herstellen lassen und die originelle olfaktorische Eigenschaften haben. Insbesondere sollen sie angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sein, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Mit anderen Worten: es besteht ein ständiger Bedarf an Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft aufweisen.

In **Perfum. Essent. Oil Rec.** 1967, 58(9), Seiten 648-650 wird in Figure 1 auf Seite 648 in Spalte 5, Zeile 5 der Tabelle ein formelmäßig näher umschriebenes Ether-lacton aufgeführt, das einen "mittleren" Moschusgeruch aufweist.

Beschreibung der Erfindung

Es wurde gefunden, dass das Etherlacton der allgemeinen Formel (I) die oben genannten Forderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllen und in vorteilhafter Weise als Riechstoff mit unterschiedlichen nuancierten Geruchsnoten mit guter Haftfestigkeit eingesetzt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zunächst das Etherlacton der allgemeinen Struktur (I)



(I)

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des Etherlactons der oben näher bezeichneten allgemeinen Struktur (I) als Riechstoff.

Die Verbindung (I) zeichnet sich durch eine Geruchscharakteristik aus, in der der Moschus-Charakter dominiert. Neben einer intensiven Moschusnote treten Duftaspekte hervor, die als süßlich, balsamisch, mit Wachsnoten beschrieben werden können.

nen. (I) weist eine ausgezeichnete Stabilität in Rezepturen der Kosmetik und Gebrauchsparfümerie auf.

Die Herstellung der Verbindung (I) kann nach bekannten Syntheseverfahren der organischen Chemie erfolgen.

In Parfüm-Kompositionen verstärkt die Verbindung (I) die Harmonie und die Ausstrahlung sowie die Natürlichkeit und auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird..

Dass die Verbindung (I) die oben genannten Duftnoten aufweist, war nicht vorhersehbar und ist damit eine weitere Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, dass die olfaktorischen Eigenschaften bekannter Riechstoffe keine zwingenden Rückschlüsse auf die Eigenschaften strukturverwandter Verbindungen zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluss der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind und somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein geänderter Aufbau bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderungen vom Fachmann positiv oder negativ beurteilt werden.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich die Duftcharakteristik der erfundungsgemäße Verbindung (I) von dem in Perfum. Essent. Oil Rec. 1967, 58(9), Seiten 648-650 in Figure 1 auf Seite 648 in Spalte 5, Zeile 5 der Tabelle formelmäßig näher umschriebenen Etherlacton mit lediglich "mittlerem" Moschusgeruch klar unterscheidet. Für den Fachmann war also nicht vorhersehbar oder naheliegend, ausgehend von der in Perfum. Essent. Oil Rec. 1967, 58(9), Seiten 648-650 in Figure 1 auf Seite 648 in Spalte 5, Zeile 5 genannten Struktur durch Einführung eines Methyl-Substituenten an einer ganz bestimmten Stelle zu einer Verbindung zu ge-

langen, die einen deutlich intensiveren Moschus-Geruch mit zusätzlichen weiteren Duftnoten aufweist.

Die Verbindung der Formel (I) eignet sich aufgrund ihres Geruchsprofils insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre außerordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredelung der Komposition beiträgt.

Die Verbindung der Formel (I) lässt sich mit zahlreichen bekannten Riechstoff- ingredienzien, beispielsweise anderen Riechstoffen natürlichen, synthetischen oder partial-synthetischen Ursprungs, ätherischen Ölen und Pflanzenextrakten kombinieren. Die Palette der natürlichen Riechstoffe kann dabei sowohl leicht-, als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten umfassen. Die Palette der synthetischen Riechstoffe kann Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen.

Beispiele für geeignete Substanzen, mit denen die Verbindung (I) kombiniert werden kann sind insbesondere:

- (a) Naturprodukte wie Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Agrumenöle wie Bergamotteöl, Mandarinenöl, usw., Mastix-Absolue, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Myrrheöl, Olibanumöl, Cedernholzöl, Sandelholzöl, ostindisch, Guajakholzöl, Cabreuva,
- (b) Alkohole wie Farnesol, Geraniol, Citronellol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, Sandalore [3-Methyl-5-(2.2.3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol], Sandela [3-Isocamphyl-(5)-cyclohexanol], Mugetanol,
- (c) Aldehyde wie Citral, Helional^R, alpha-Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial^R [p-tert.-Butyl- α -methyldihydrozimtaldehyd], Methylnonylacetaldehyd,

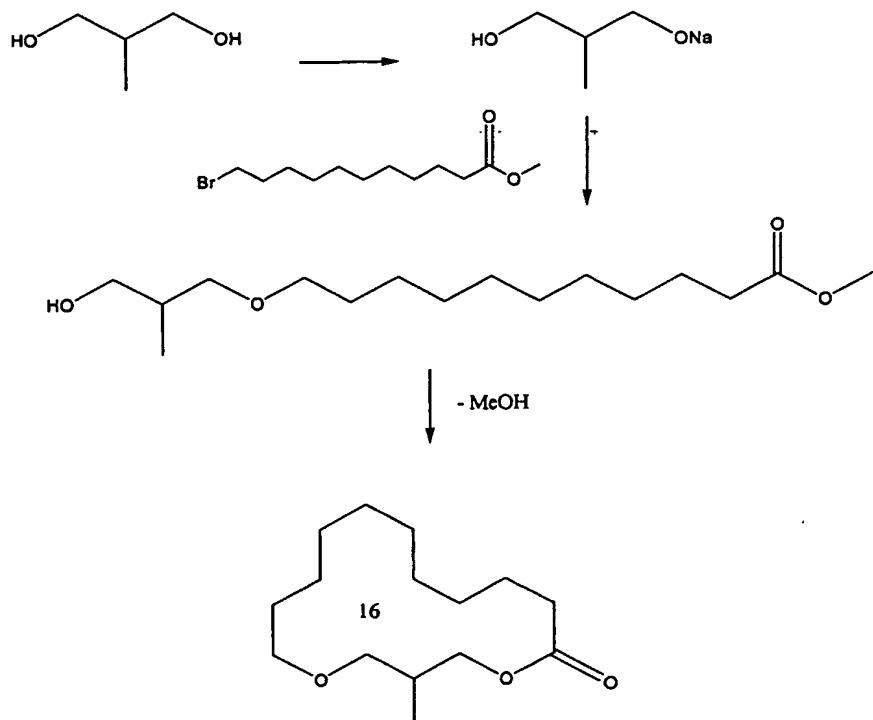
- (d) Ketone wie Allylionon, α -Ionon, β -Ionon, Isoraldein, Methylionon, Nootkaton, Calone, α -, β - und γ -Irone, Damascone,
- (e) Ester wie Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellylacetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Ethylacetooacetat, Hexenylisobutyrate, Linalylacetat, Methyldihydrojasmonat, Vetiverylacetat, Cyclohexylsalicylat, Isobornylisobutyrate, Evernyl,
- (f) Lactone wie gamma-Undecalacton, 1-Oxaspiro[4.4]nonan-2-on, Cylopentadecanolid, Ethylenbrassylat,
- (g) Ether wie Herbavert, Ambroxan,
sowie verschiedene weitere in der Parfümerie oft benutzte Komponenten wie Moshus- und Sandelholz-Riechstoffe, Indol, p-Menthane-8-thiol-3-on, Methyleugenol und Methylanthranilat.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die Verbindung der Struktur (I) die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrundet und harmonisiert, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

Die einsetzbaren Anteile der Verbindung (I) in Riechstoffkompositionen bewegen sich von etwa 1-70 Gew. %, bezogen auf die gesamte Mischung. Verbindung (I) sowie Riechstoffkompositionen, die die Verbindung (I) enthalten, können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Pudern, Aerosolen, Zahnpasten, Mundwässern, Deodorantien als auch in der alkoholischen Parfümerie (z.B. Eau de Cologne, Eau de Toilette, Extraits) verwendet werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte wie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler und Textilbehandlungsmittel. Zur Parfümierung dieser verschiedenen Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration von 0,01 – 2 Gew. % - bezogen auf das gesamte Produkt – zugesetzt. Diese Werte sind jedoch keine beschränkenden Grenzwerte, da der erfahrenen Parfümeur

auch mit noch geringeren Konzentrationen noch Effekte erzielen oder mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

Beispiele

Beispiel 1:

90 g (1 mol) 2-Methylpropan-1,3-diol und 27 g (0,5 mol) Natriummethylat wurden in 200 ml Xylol suspendiert und am Wasserabscheider bei 140 °C unter starkem Rühren 24 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden bei 140 °C 99 g (0,35 mol) 11-Bromundecansäuremethylester in ca. 3 Stunden kontinuierlich zu der Mischung zugetropft und weitere 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach zeigte das Gaschromatogramm noch ca. 25 % unumgesetzten Bromundecansäuremethylester. Es wurden 90 g Natriummethylat 30%ig in Methanol und 10 g Polyethylen-

glykol 600 zugefügt und weitere 4 Stunden bei 132 °C am Wasserabscheider erhitzt, wobei Methanol abdestilliert wurde.

Aufarbeitung:

Das Reaktionsgemisch wurde eingeengt, die dabei erhaltenen 80 g Rohprodukt wurden an einer Kugelrohrdestille langsam überdestilliert. Es wurden 20 g 30%iges Produkt und 20,2 g 75%iges Material in Fraktionen aufgefangen.

Analytik:

Das IR-Spektrum (ATR-Technik) zeigte charakteristische Banden bei 1112, 1174, 1248, 1733 cm^{-1} und einen CH-Schwingungsbereich von 2858 bis 2929 cm^{-1} .

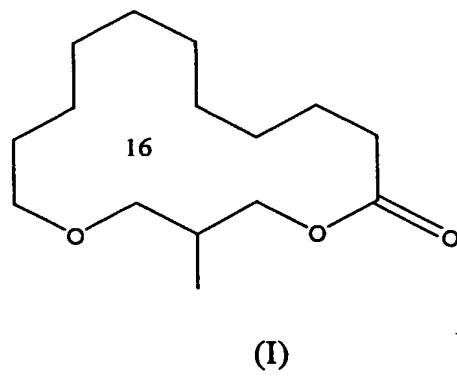
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3 , 400 MHz) zeigte 1 Methylgruppe (2 Singulets, 3H) bei 0,95 ppm. Ein Signalberg bei 1,3 ppm entspricht 5CH₂-Gruppen, 2 breite Signale bei 1,6 und 1,7 ppm 3 CH₂-Gruppen und ein Signal bei 2,3 ppm 1 CH₂-Gruppe. Das Signal bei 2,0 ppm wird dem CH, an dem die Methylgruppe sitzt zugeordnet. Ein komplex aufgespaltenes Signalgemisch lag im Bereich von 3,3 bis 4,2 ppm; dies entspricht 3 CH₂-Gruppen in Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen im Ring.

Geruchsbeschreibung:

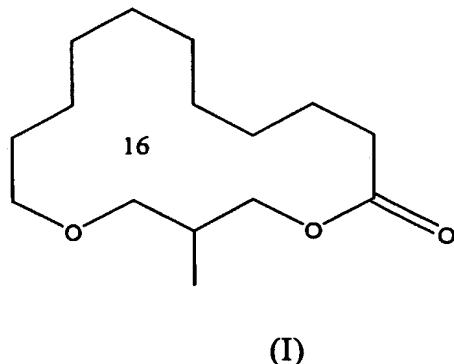
Im Angeruch: typisch Moschus, süßlich, balsamisch mit Wachs- und Noten wie heißes Bügeleisen; im Nachgeruch, nach 24 Stunden am Riechstreifen: Moschus, warmes Wachs, dieser Geruch haftet einige Wochen lang.

Patentansprüche

1. Etherlacton der allgemeinen Struktur (I)

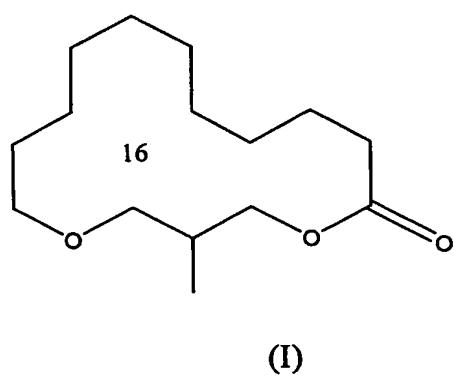


2. Verwendung des Etherlactons der allgemeinen Struktur (I)



als Riechstoff.

3. Riechstoff-Kompositionen mit einem Gehalt an dem Etherlacton (I)



wobei die Verbindung (I) in einer Menge von 1 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Komposition - enthalten ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D321/00 C11B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>R. H. WRIGHT: "The Musk Odour" PERFUMERY AND ESSENTIAL OIL RECORD, vol. 58, no. 9, 1967, pages 648-650, XP008017465 cited in the application Seite 648, Figur 1, Spalte 5, Zeile 5 -----</p>	1-3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 May 2003

Date of mailing of the International search report

28/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hass, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01562

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D321/00 C11B9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	R. H. WRIGHT: "The Musk Odour" PERFUMERY AND ESSENTIAL OIL RECORD, Bd. 58, Nr. 9, 1967, Seiten 648-650, XP008017465 in der Anmeldung erwähnt Seite 648, Figur 1, Spalte 5, Zeile 5 -----	1-3

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

20. Mai 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV RISWIJK
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hass, C